

13



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 42 24 761 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 42 24 761.6
㉑ Anmeldetag: 27. 7. 92
㉒ Offenlegungstag: 3. 2. 94

㉓ Int. Cl.⁵:
C 08 G 63/60
C 08 G 63/20
C 08 G 69/44
A 61 K 7/11
A 61 K 7/06
A 61 K 7/075
// C 08 G 63/91, 63/688

DE 42 24 761 A 1

㉔ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉕ Erfinder:
Nguyen Kim, Son, Dr., 6944 Hemsbach, DE; Sanner,
Axel, Dr., 6710 Frankenthal, DE; Sperling-Vietmeier,
Karin, Dr., 6730 Neustadt, DE

㉖ Verwendung von Polykondensaten und neue Polykondensate

㉗ Die Erfindung betrifft die Verwendung von carboxylgruppenhaltigen Polykondensationsprodukten mit Glastemperaturen $T_g \geq 20^\circ\text{C}$ aus Anhydriden von Tri- oder Tetracarbonsäuren und Diolen, Diaminen oder Aminoalkoholen für kosmetische Zwecke, insbesondere als Haarbehandlungsmittel.

DE 42 24 761 A 1

DE 42 24 761 A1

Beschreibung

In der Kosmetik werden Haarbehandlungsmittel, die beispielsweise als Haarverfestiger oder Haarspray vorliegen, zum Festigen, Strukturverbessern und Formgeben der Haare verwendet. Die Haarbehandlungsmittel bestehen vorwiegend aus einer Lösung von filmbildenden Harzen oder synthetischen Polymeren. Bisher wurden in Haarbehandlungsmitteln hauptsächlich folgende Filmbildner verwendet: Schellack, Homo- und Copolymerisate des N-Vinylpyrrolidons, Copolymerisate von Vinylthern/Maleinsäurehalbestern, von (Meth)acrylsäure oder deren Estern und Amiden und Crotonsäure mit Vinylestern. Als Lösungsmittel wird hauptsächlich Ethanol verwendet. Die Polymerlösung wird durch Sprühen auf die Haare gebracht. Nach dem Trocknen des Lösungsmittels werden die Haare durch die Polymeren in der gewünschten Form fixiert. Die Polymeren sollten einerseits so hydrophil sein, daß sie leicht aus dem Haar ausgewaschen werden können, andererseits sollen sie hydrophob sein, damit die mit Polymeren behandelten Haare auch bei hoher Luftfeuchtigkeit in Form bleiben und nicht miteinander verkleben.

Die bisher bekannten polymeren Filmbildner, wie Polyvinylpyrrolidone zeigen jedoch meistens als Nachteile eine zu hohe Wasseraufnahme bei erhöhter Luftfeuchtigkeit. Diese Eigenschaft führt, wie schon gesagt, zu einem unerwünschten Verkleben der Haare und zu einem Verlust der Festigkeit und damit einem Zusammenbruch der Frisur. Wird andererseits die Widerstandsfähigkeit gegen hohe Luftfeuchtigkeit verbessert, z. B. bei Copolymerisaten aus N-Vinylpyrrolidon und Vinylacetat, so leidet darunter die Elastizität des Films und die Sprödigkeit dieser Filme kann nach der Haarbehandlung sogar zu einem unangenehmen Stauben und einem schuppigen Belag führen. Außerdem wird vor allem die Auswaschbarkeit sehr erschwert. Zudem sind die Polymeren wegen ihrer hydrolysebeständigen C—C-Ketten biologisch nicht abbaubar.

Schellack ist dagegen biologisch abbaubar, hat aber viele Nachteile. So sind seine Eigenschaften als Haarbehandlungsmittel im Vergleich zu den Homo- und Copolymerisaten des N-Vinylpyrrolidons schlechter, insbesondere bezüglich der Klebrigkeit, Wasserlöslichkeit und Steifigkeit. Da Schellack ein Naturprodukt ist, sind seine Eigenschaften außerdem starken Schwankungen unterlegen.

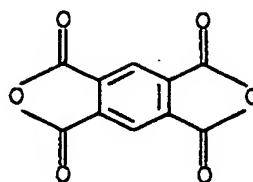
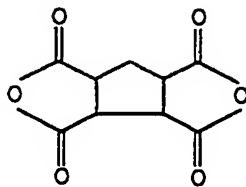
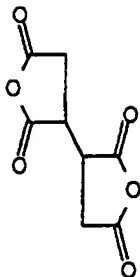
Aus den Schutzrechten US 4,300,580; US 3,734,874; DE 26 33 418 B2; WO 89/07118 sind NaSO₃-Gruppen enthaltende Polyester bekannt, deren Hauptkette durch Kondensationsreaktion aufgebaut ist und bei denen zu erwarten ist, daß sie durch Hydrolyse der Estergruppierungen zu kürzeren Segmenten abgebaut werden können. Ein Nachteil dieser NaSO₃-haltigen Polyester ist aber die schlechte Ethanolverträglichkeit, die dazu führt, daß man die Polyester nur in Wasser oder Wasser/Ethanol-Gemischen verwenden kann, die natürlich nur schlecht trocknen.

Wasserlösliche oder in Wasser dispergierbare Polymere, z. B. Polyester, Polyamide oder Polyurethane gewinnen wegen ihrer durch geeignete Einsatzstoffe leicht einstellbaren Produkt-Eigenschaften immer mehr an Bedeutung. Es ist bekannt, daß Maleinsäureanhydrid und Trimellitsäureanhydrid zur Herstellung von H₂O-löslichen Polyestern verwendet werden können. Die Anhydrid-Gruppierung stellt Carboxylgruppen für die Löslichkeit in Wasser zur Verfügung. Die Löslichkeit erzielt man durch Neutralisation mit Hilfe von Aminen, Metallhydroxiden oder Metallcarbonaten. Aus der DE-OS 26 37 167 und der US 3 523 998 ist bekannt, daß Polycarbonsäuren und ihre Anhydride in gleicher Weise wie Maleinsäureanhydrid und Trimellithsäureanhydrid zur Lösungsmachung von Polyestern in Wasser beitragen. Für kosmetische Zwecke sind solche wasserlöslichen Polymeren bisher nicht bekannt.

Die Erfindung betrifft nun die Verwendung von carboxylgruppenhaltigen Polykondensationsprodukten mit Glasktemperaturen $T_G \geq 20^\circ\text{C}$ aus Anhydriden von Tri- oder Tetracarbonsäuren und Diolen, Diaminen oder Aminoalkoholen für kosmetische Zwecke.

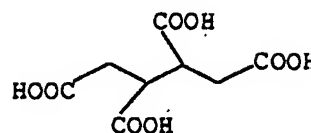
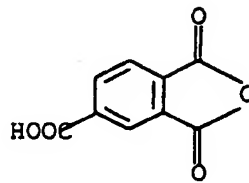
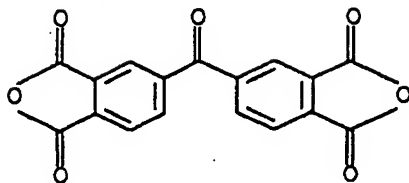
Tri- oder Tetracarbonsäuren, die zur Anhydridbildung befähigt sind, sind beispielsweise:

DE 42 24 761 A1



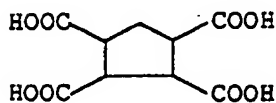
5

10

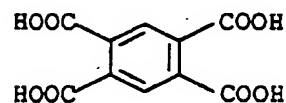


15

20



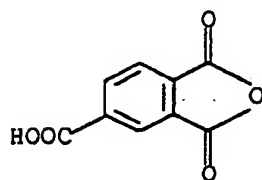
oder



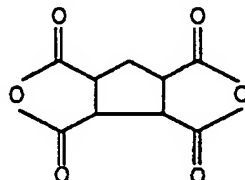
25

Bevorzugt sind dabei Pyromellithsäure und insbesondere deren Mono- oder Bisanhydrid sowie die Verbindungen der Formeln

30



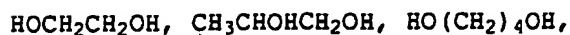
und



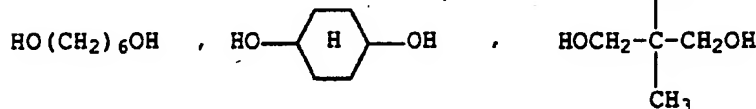
35

40

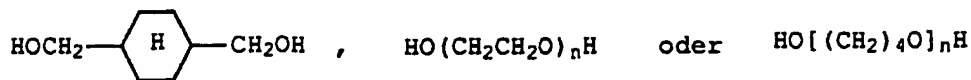
Dirole, Diamine und Aminoalkohole für die Polykondensationsprodukte sind beispielsweise:



45



50



55

wobei n 2 bis 50 ist, insbesondere kommen Verbindungen mit Molgewichten bis zu 2000 in Betracht. Ferner sind Polyesterole aus Phthal-, Isophthal- oder Terephthalsäure und Diolen mit Molgewichten bis zu 3000 zu nennen. Neben Phthalsäure können auch aliphatische Dicarbonsäuren, wie Adipinsäure oder Bernsteinsäure verwendet werden; insbesondere die Phthalsäuren können auch noch Substituenten wie Hydroxysulfonyl, vorzugsweise in Salzform (Li-, Na-, K- oder Ammoniumsalze) tragen.

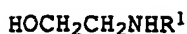
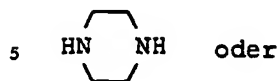
60

Aminkomponenten haben beispielsweise die Formeln:

65

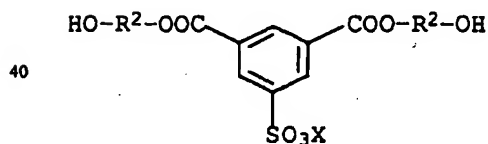
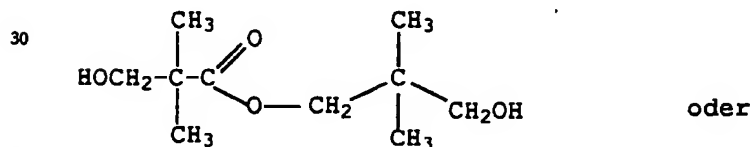
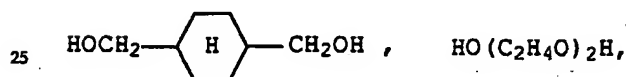
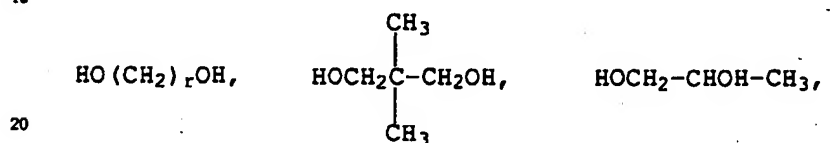
DE 42 24 761 A1

$R^1HN-(CH_2)_pNHR^1$ mit p 2 bis 6, $R^1 = C_1$ - bis C_4 -Alkyl

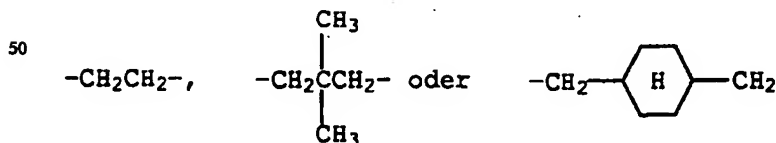


Ein kleiner Teil der Diole, Diamine oder Aminoalkohole kann auch durch Triole oder Triamine ersetzt werden, insbesondere um durch Vernetzung höhere Molgewichte zu erzielen.

Bevorzugt von diesen Verbindungen sind z. B.:



45 wobei r 2 bis 4 ist, X Wasserstoff oder ein Alkali- oder Ammoniumlacton und R^2 C_2 - bis C_8 -Alkylen bedeuten. Bevorzugt für R^2 sind z. B.



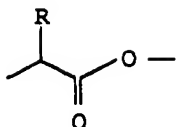
Die Polykondensationsprodukte werden vorzugsweise in ganz oder teilneutralisierter Form, z. B. als Alkali- oder insbesondere Salze von Aminen verwendet. Sie sollen Glastemperaturen von $\geq 20^\circ C$ haben und sie sind in Abhängigkeit von der Zusammensetzung wasserlöslich oder wasserdispersierbar und löslich oder dispersierbar in niedermolekularen Alkoholen oder Ketonen.

60 Die Erfindung betrifft weiterhin als neue Verbindungen carboxylgruppenhaltige Polykondensationsprodukte enthaltend

a) Struktureinheiten der Formel

65

DE 42 24 761 A1



5

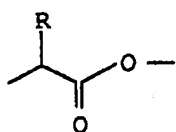
- b) von zur Anhydridbildung befähigten Tri- oder Tetracarbonsäuren abgeleitete Reste und
 c) von Diolen, Diaminen oder Aminoalkoholen abgeleitete Struktureinheiten, wobei
 R Wasserstoff, C₁- bis C₈-Alkyl oder Phenyl ist.

10

Alkylreste R sind z. B. C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, C₅H₁₁, C₆H₁₃, C₇H₁₅ oder C₈H₁₇, wobei n- oder i-Reste möglich sind,
 und vorzugsweise Methyl.

15

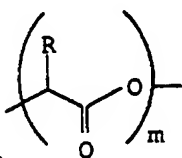
Die Struktureinheiten der Formel



20

stammen von einer α-Hydroxycarbonsäure, wie α-Hydroxyessigsäure und insbesondere Milchsäure oder deren
 Derivaten (z. B. dem Lactid). Wahrscheinlich enthalten die erfindungsgemäßen Produkte auch Blöcke der
 Formel

25



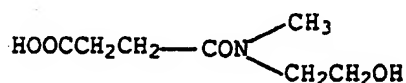
30

35

wobei n 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 20 sein kann.

Ein Teil der α-Hydroxycarbonsäure (0 bis 80%, vorzugsweise 0 bis 30%) kann auch durch eine andere
 Hydroxycarbonsäure ersetzt werden, insbesondere sind β-Hydroxycarbonsäuren wie β-Hydroxybuttersäure
 oder β-Hydroxyvaleriansäure oder auch Lactone wie ε-Caprolacton oder amingruppenhaltige Hydroxycarbon-
 säuren, z. B. das Umsetzungsprodukt aus Bernsteinsäureanhydrid und Methylethanolamin der Formel

40



45

zu nennen.

Die Reste b) und c) stammen dabei von den bereits genannten Tri- und Tetracarbonsäuren bzw. den Diolen,
 Diaminen oder Aminoalkoholen.

50

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind in Abhängigkeit von der Zusammensetzung weich bis spröde,
 wasserlöslich oder wasserdispersierbar, löslich oder dispergierbar in niedermolekularen Alkoholen oder Ketone
 und biologisch abbaubar, insbesondere wenn der Anteil an Struktureinheiten der Formel gemäß a) >
 50 Gew.-% ist.

Insbesondere betrifft die Erfindung Polykondensationsprodukte, die

55

von 30 bis 87 Gew.-% an a),

von 10 bis 32 Gew.-% an b) und

von 3 bis 48 Gew.-% an c)

enthalten und die sich als Haarbehandlungsmittel eignen.

Bevorzugt sind für diesen Zweck Produkte mit Gehalten an

60

a) von 40 bis 80 Gew.-%,

b) von 16 bis 30 Gew.-% und

c) von 4 bis 30 Gew.-%.

65

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polykondensationsprodukte geht man zweckmäßigerweise so vor,
 daß man die Ausgangsverbindungen für a), b) und c) mischt und unter Inertgas-Atmosphäre auf Temperaturen
 von ungefähr 110 bis 240°C, vorzugsweise 130 bis 200°C, erhitzt und das dabei entstehende Wasser abdestilliert.

DE 42 24 761 A1

Der Zusatz von üblichen Veresterungskatalysatoren, wie Tetraisopropyltitanat (in üblichen Mengen, z. B. 10 bis 50 ppm) ist dabei zweckmäßig.

Man kann die Reaktion auch in Gegenwart von inerten organischen Lösemitteln beginnen, die im Laufe der Reaktion wieder abdestilliert werden. Solche Lösungsmittel sind z. B. Wasser, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldimethylether. Es wird dabei soviel Lösungsmittel abdestilliert, daß die Reaktionsmischung immer klar bleibt. Nach der Reaktion, d. h. wenn die Säurezahl des Produktes den gewünschten Wert erreicht, wird das Reaktionsgemisch ungefähr 3 bis 5 h bei einer Temperatur von 150 bis 200°C unter vermindertem Druck erhitzt.

Einzelheiten der Reaktionsführung können den Beispielen entnommen werden, in denen sich Angaben über Teile und Prozente, sofern nicht anders vermerkt, auf das Gewicht beziehen.

Die erfindungsgemäßen Produkte haben in der Regel K-Werte von 10 bis 90, vorzugsweise 20 bis 50, gemessen nach Fikentscher (1%ige NMP-Lösung, 25°C, pH 7) und Säurezahlen von 10 bis 200, bevorzugt 40 bis 150.

Für die Verwendung als Haarbehandlungsmittel sollten die Carboxylgruppen der erfindungsgemäßen Produkte vorzugsweise in Salzform vorliegen, wobei Natrium und Ammoniumionen abgeleitet von den Verbindungen 2-Amino-2-methylpropanol, Diethylaminopropylamin, Triisopropanolamin, Methyldiethanolamin, Dimethylethanolamin und Imidazol bevorzugt sind.

Beispiele

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung von wasserlöslichen Polyestern:

In einem mit Rührer, Innenthermometer, Gaseinleitungsrohr und absteigendem Kühler versehenen Vierhalskolben werden Milchsäure (90-%ige Lösung), Diol (bzw. Diamin oder Aminoalkohol) und Anhydrid zusammen unter Stickstoff und Rühren auf 150°C erhitzt, wobei zunächst das Wasser bei ungefähr 100°C aus der Milchsäurelösung abdestilliert wird. Die Reaktionstemperatur wird etwa 3 h bei 150° gehalten, dann wird sie stündlich um 10°C gesteigert, bis sie etwa 200 ± 20°C erreicht. Das Reaktionswasser wird dabei solange abdestilliert, bis ungefähr die theoretische Säurezahl erreicht ist. Anschließend erhitzt man, eventuell auch unter Zugabe von Katalysator, noch 2—4 Stunden unter einem vermindertem Druck von ungefähr 13 hPa. Man erhält nach der Abkühlung auf Raumtemperatur ein klares, hellgelbes bis gelbes Produkt, welches nach der Neutralisation mit 2-Amino-2-methylpropanol in Wasser und in Ethanol gut löslich oder dispergierbar ist.

Es werden in den Beispielen (die Produkte wurden nach der allgemeinen Vorschrift hergestellt) folgende Abkürzungen verwendet.

MIS = 90-%ige wäßrige Lösung von Milchsäure

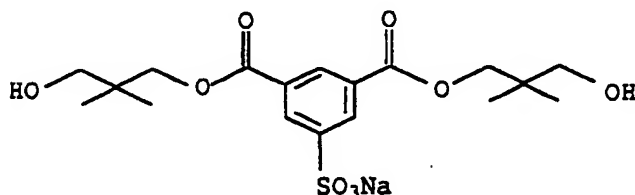
EG = Ethylenglykol

TMP = Trimethylolpropan

PMDA = Pyromellithsäuredianhydrid

P(IPS:NPG) = Polyesterdiol $M_w = 800$ g/mol wurde aus Isophthalsäure und Neopentylglykol hergestellt.

P(SIPS:NPG) = hat die Struktur



es wurde aus 5-Natriumsulfonato-isophthalsäure und Neopentylglykol hergestellt.

DE 42 24 761 A1

Bsp.-Nr.	Zusammensetzung [Mol.-%]	Säurezahl	T _g ¹⁾ [°C]	K-Wert 1 %ig in NMP	Löslichkeit ²⁾		Curl Retention (25°C, 90 % rel. Feuchte, 5 h)	biolo. Abbaubarkeit	
					in EtOH	H ₂ O		BSB30 CSB	Zahn Wellens [%]
1	MIS [10] EG [1] PMDA [1]	128	57	25,7	1	1	49,0	31,8 %	91
2	MIS [10] EG [0,85] TMP [0,1] PMDA [1]	118	62	37,0	1	disp	51,3	32,0 %	94
3	MIS [10] P (IPS-NPG) [1] PMDA [1]	101	54	19,6	1	disp	59,0	36,0 %	-
4	MIS [10] N-Methylethanol- amin [1], PMDA [1]	116	61	21,7	1	1	32,0	27,0 %	-
5	MIS [30] P (SIPS-NPG) [1] NPG [2], PMDA [3]	117	53	35,4	nl	disp	46,0 ³⁾	19,0 %	96
6	- P (IPS:NPG) [1] PMDA [1]	112	59	22,9	1	1	56,0	~ 6,0 %	-

1) Glastemperatur = T_g wurde durch Differentialthermoanalyse Methode ASTM D 3418 ermittelt.

2) Die Löslichkeit wurde nach der Neutralisation mit 2-Amino-2-methyl-propanol auf pH. 7 ermittelt (5-tige Lösung, RT).

3) Die Curl-Retention von Prod. 5 wurde wegen der Nichtlöslichkeit in Ethanol-Wasser (4:1) gemessen.

Weitere angewendete Prüfmethode:

DE 42 24 761 A1

1. Curl-Retention

Die Curl-Retention ist ein Maß für die Haarfestigungswirkung. Sie wird im Modellversuch gemessen an Haarlocken, erzeugt durch eine übliche Wasserwelle an ca. 15 cm langen Haaren, die mit 2-gew.-%iger Spraylösung eines Harzes gemäß Tabelle 1 oder 2 und zu 75% teilneutralisiert aus 10 cm Entfernung 4 s lang besprüht werden. Nach 5-stündiger Behandlung der aufgehängten Locken in einer Klimakammer (25°C, 90% relative Luftfeuchte) wird die relative Verformung (Aufweitung) der Locken, bezogen auf die ursprüngliche Form, festgestellt. Ein hoher Wert bedeutet hohe Festigungswirkung, d. h. 100% wäre Erhalt der ursprünglichen Form der aufgehängten Locke, 0% wäre ein völlig gestrecktes Haar.

2. Biologische Abbaubarkeit

2.1 BSB30/CSB

BSB: Methoden zur Bestimmung des Biochemischen Sauerstoffbedarf nach Analysenvorschrift: DIN 38409 Teil 51

BSB 30: BSB nach 30 Tagen.

CSB: Methode zur Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarf nach Analysenvorschrift: DIN 38409 Teil 41.

2.2 Standversuch nach Zahn-Wellens: nach 28 Tagen Analysen Vorschrift: DIN 38412, Teil 25.

Anwendungsbeispiele

1. Aerosol-Haarspray

Polymeres gemäß Beispiel 2	3,00%
2-Amino-2-methyl-propanol	0,64%
Ethanol	51,36%
Wasser dest.	10,00%
Dimethylether	35,00%
Parfümöl	q.s.

2. Handpumpen-Haarspray

Polymeres gemäß Beispiel 2	3,00%
2-Amino-2-methyl-propanol	0,64%
Ethanol	20,45%
Wasser dest.	40,91%
Parfümöl	q.s.

3. Haarfestiger

Polymeres gemäß Beispiel 1	4,00%
2-Amino-2-methyl-propanol	0,82%
Wasser dest.	95,18%
Parfümöl	q.s.

4. Haarfestiger

Polymeres gemäß Beispiel 1	4,00%
2-Amino-2-methyl-propanol	0,82%
Ethanol	31,73%
Wasser dest.	63,45%
Parfümöl	q.s.

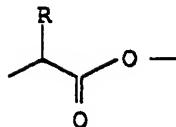
Patentansprüche

1. Verwendung von carboxylgruppenhaltigen Polykondensationsprodukten mit Glasktemperaturen $T_g \geq 20^\circ\text{C}$ aus Anhydriden von Tri- oder Tetracarbonsäuren und Diolen, Diaminen oder Aminoalkoholen für kosmetische Zwecke.

2. Carboxylgruppenhaltige Polykondensationsprodukte, enthaltend

a) Struktureinheiten der Formel

DE 42 24 761 A1



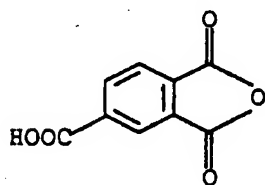
5

b) von zur Anhydridbildung befähigten Tri- oder Tetracarbonsäuren abgeleitete Reste und

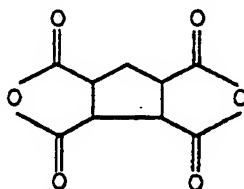
c) von Diolen, Diaminen oder Aminoalkoholen abgeleitete Struktureinheiten, wobei R Wasserstoff, C₁- bis C₈-Alkyl oder Phenyl ist.

10

3. Polykondensationsprodukte gemäß Anspruch 2, enthaltend als Komponente b) Pyromellithsäure, deren Mono- oder Dianhydrid oder die Verbindungen der Formeln



und



15

20

4. Polykondensationsprodukte gemäß Anspruch 2, die von 30 bis 87 Gew.-% an a), von 10 bis 32 Gew.-% an b) und von 3 bis 48 Gew.-% an c) enthalten.

25

5. Produkte gemäß Anspruch 4 mit Gehalten an

30

a) von 40 bis 80 Gew.-%,

b) von 16 bis 30 Gew.-% und

c) von 4 bis 30 Gew.-%.

6. Verwendung der Polykondensationsprodukte gemäß Anspruch 1 als Haarbehandlungsmittel.

35

40

45

50

55

60

65